

【物件名】

特開平10-083838号公報

【添付書類】



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-83838

(43) 公開日 平成10年(1998)3月31日

(51) Int. Cl.
H01M 10/40

識別記号

FI
H01M 10/40Z
B
KC23C 14/08
H01M 4/58C23C 14/08
H01M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全4頁)

(21) 出願番号 特願平8-257603

(22) 出願日 平成8年(1996)9月6日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 大塚 秀昭

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 岡田 重人

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72) 発明者 正代 尊久

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

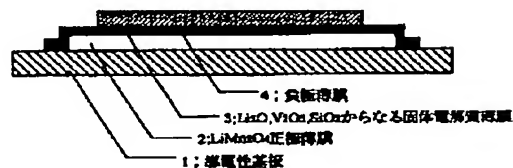
(54) 【発明の名称】 全固体リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 簡単な充電回路で充電ができ、サイクル性、安全性の優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン導電性固体電解質3及び、遷移金属酸化物を主体とする化合物を正極活物質2とし、リチウム金属あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質4として含む全固体リチウム電池において、固体電解質3が、酸化リチウム、酸化バナジウム、酸化珪素を含む物質よりなることを特徴とする。

【効果】 過充電による劣化の心配のない、良好なサイクル性をもつ安全なリチウム電池ができ、充電器の構成が簡単になる。



(2)

特開平10-83838

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオン導電性固体電解質及び、遷移金属酸化物を主体とする化合物を正極活性物質とし、リチウム金属あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活性物質として含む全固体リチウム電池において、固体電解質が、酸化リチウム、酸化バナジウム、酸化珪素を含む物質よりなることを特徴とする全固体リチウム電池。

【請求項2】固体電解質が、一般式

$xLi_2O \cdot yV_2O_5 \cdot zSiO_2$ (ただし、 $x+y+z=1$, $0.6 \leq x \leq 0.85$, $0.05 \leq y/z \leq 9$) で表される組成を主体とする、酸化リチウム、酸化バナジウム、酸化珪素を含む物質よりなる薄膜であることを特徴とする請求項1に記載の全固体リチウム電池。

【請求項3】化合物正極活性物質が、一般式

$LiMn_2O_4$ (ただし、 $0.1 \leq w \leq 2.0$) で表される組成を主体とする遷移金属酸化物薄膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の全固体リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池、特に、固体電解質を用いた全固体リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路技術の進歩により、電子機器の小型化、薄型化、低消費電力化が進んでいる。それに伴い、各種電子機器の駆動用電源として、小型、高エネルギー密度、高信頼性の電池が望まれている。高エネルギー密度、高電圧の二次電池として、負極にリチウム金属、リチウム合金、炭素系材料を用いたリチウム電池、リチウムイオン電池が注目されている。特に、最近実用されているリチウムイオン電池は、正極活性物質として、 $LiCoO_2$ が使われており、平均電圧3.6Vという高電圧の放電特性を持つ二次電池である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $LiCoO_2$ あるいは $LiNiO_2$ を主とした化合物を正極材料として用いたリチウム電池あるいはリチウムイオン電池では、その正極材料及び負極材料に応じた4.1V-4.2Vの最大充電電圧を越えて充電すると充放電サイクル寿命が短くなってしまう。また、電解液の分解が起こり、安全性の点からも問題を生じる可能性がある。このような過充電状態をさけるため、この系の電池あるいはその電池パックを使用する場合、充電器には基準電圧源回路を含む複雑な充電制御回路が必要になっている。これに対し、 $LiMn_2O_4$ は分解電圧が高いため、これを正極材料として用いた場合、 $LiCoO_2$ 等を用いた場合に比べて過充電に強く、充電電圧の制御が厳しくな

い。しかし、その一方、 $LiMn_2O_4$ の場合には、有機電解液の存在下で腐食溶解する(Extended Abstracts of 186th Meeting of the Electrochem. Soc., 94-2, 159, (1994))ことが知られている。このように、高電圧正極材料を用いたリチウム電池あるいはリチウムイオン電池は、設定電圧以上の充電電圧あるいは過充電にすると、正極材料、電解液の分解が生じ、サイクル寿命や安全性上、問題をひきおこす。

【0004】本発明は、上記現状の問題点を改善するために提案されたものであり、その目的は、簡単な充電回路で充電ができ、サイクル性、安全性の優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明の全固体リチウム電池は、リチウムイオン導電性固体電解質及び、遷移金属酸化物を主体とする化合物を正極活性物質とし、リチウム金属あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活性物質として含む全固体リチウム電池において、固体電解質が、酸化リチウム、酸化バナジウム、酸化珪素を含む物質よりなることを特徴とする。

【0006】すなわち電解質として、有機電解液の代わりに、 Li_2O 、 V_2O_5 、 SiO_2 からなる薄膜を用い、正極材料として、 $LiMn_2O_4$ 薄膜を用いたものである。

【0007】この全固体リチウム電池を作製するには、基板として導電性基板を用い、正極材料の薄膜、固体電解質の薄膜、負極としてリチウム金属あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質の薄膜をこの順で形成する。導電性基板とは、基板上に正極側の集電極としてAu、Pt等を形成した石英基板、ITO膜付き基板、あるいは、ステンレス基板等である。

【0008】この基板上に、遷移金属酸化物、特に、 $LiMn_2O_4$ (ただし、 $0.1 \leq w \leq 2.0$) を薄膜形成する。薄膜の形成法としては、高周波スパッタ法、マグネトロンスパッタ法、あるいは真空蒸着法、電子ビーム蒸着等の方法が用いられる。この薄膜を熱処理して、スピネル構造の結晶質薄膜とし、これを正極として用いる。組成の範囲については、この範囲を逸脱すると、熱処理による結晶質薄膜のスピネル相のでき具合が悪く、電池特性が低下するため、上記範囲が望ましい。

【0009】固体電解質薄膜は次のようにして作製する。まず、 Li_2CO_3 、 V_2O_5 及び SiO_2 を所定の比率で混合し、650~800℃で焼成して焼結体を作る。これをターゲットとして、マグネロン型高周波スパッタ法により、 Li_2O 、 V_2O_5 及び SiO_2 からなる薄膜が作製できる。この薄膜の組成については、 Li_2O 、 V_2O_5 及び SiO_2 のモル比は、それぞれ、x、

(3)

特開平10-83838

3

y, z (ただし, $x+y+z=1$) としたとき, $0.6 \leq x \leq 0.85$, $0.05 \leq y/z \leq 9$ の範囲であることが望ましい。この範囲を逸脱すると導電率が小さくなり、電池特性を損なうことになるからである。この $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 固体電解質薄膜は、不燃性の酸化物であり、また、分解電圧も高く、高電圧のリチウム電池の電解質として、安全かつ好適な材料である。

【0010】この導電性基板上に、 LiMn_2O_4 正極薄膜、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 固体電解質薄膜を積層した上に、真空蒸着などの方法により、リチウム金属あるいはリチウムイオンを吸蔵、放出可能な物質の薄膜を形成することにより、薄膜型の全固体リチウム電池が作製できる。

【0011】この薄膜電池を大気中に取り出すために集電極として、 Ni 、 Cu 、 Ti 等の Li 負極に対して安定な金属の薄膜を真空蒸着等の方法で負極上に形成し、さらに、エポキシ樹脂等で封止する。

【0012】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0013】

【実施例】図1に本発明による全固体リチウム電池の具体例の略図を示す。図中、1は導電性基板、2は LiMn_2O_4 正極薄膜、3は $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ からなる固体電解質薄膜、4は負極 Li 薄膜を示している。本実施例では、 Li 負極の封止を行わず、この状態のまま、ドライボックス中で電池特性を測定した。導電性基板としてステンレス基板を用い、その基板上に、正極薄膜として LiMn_2O_4 薄膜をマグネトロン型の高周波スパッタ装置を用いて形成し、酸素雰囲気中、 600°C で6時間熱処理を行い、スピネル相の結晶質薄膜を得た。この正極薄膜上に、同じマグネトロン型の高周波スパッタ装置を用いて、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 固体電解質薄膜を形成した。さらにその上に、 Li 薄膜を真空蒸着法により形成した。 LiMn_2O_4 薄膜、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 固体電解質薄膜、 Li 薄膜の膜厚は、それぞれ、 $0.83\mu\text{m}$ 、 $0.76\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ である。

【0014】このようにして作製した固体電池のOCV (開路電圧) は 3.9V であった。この電池を、 $3.5-5.0\text{V}$ の電圧範囲で、 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流で充放電試験を行った。図2に代表的充放電曲線を示す。 LiMn_2O_4 スピネル特有の約 4V の電圧平坦部が見られる。図中、X軸0から右が放電、0から左が放電を示し、 $X=-33\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ のあたりから充電を

開始し、 $X=0$ で充電から放電に切り替える。

【0015】図3に、放電容量のサイクル依存性を示す。初期容量は、 $33.3\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ であり、体積当たり直すと、 $40\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ であり、サイクルと共に少しずつ容量が低下するが、非常に良好なサイクル依存性を示している (図中においては、体積あたり ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$) で記載してある)。

【0016】電解液を用いた電池では、電解液の分解のため、最大充電電圧は 4.3V であるが、この固体電池では、最大充電電圧を 5V としても、良好な電池特性を示している。

【0017】

【比較例】実施例で述べた LiMn_2O_4 薄膜を正極薄膜として用い、有機電解液及び Li 箔を用いたコイン型電池を作製した。有機電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に LiPF_6 を溶解させた1規定溶液を用いた。この電池を、 $3.5-4.3\text{V}$ の電圧範囲で、 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流で充放電試験を行った。放電容量のサイクル依存性の結果を、本発明の固体電池と比較するため、図3と一緒に示す。図3から明らかなように、本発明の固体電池の方が、この比較例に比べて、サイクルに伴う劣化が小さい。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、過充電による劣化の心配のない、良好なサイクル性をもつ安全なリチウム電池ができ、充電器の構成が簡単になる。

【0019】さらに、本発明の電池は薄膜型であり、非常に薄い電池として形状の自由度があり、また、通常の薄膜形成法で作製できるので、半導体素子との複合化が可能であるなどの利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の全固体リチウム電池の構造の略図。

【図2】本発明の固体電池の充放電曲線を示す図。

【図3】本発明の固体電池及び比較例の有機電解液を用いた電池の放電容量のサイクル依存性を示す図。

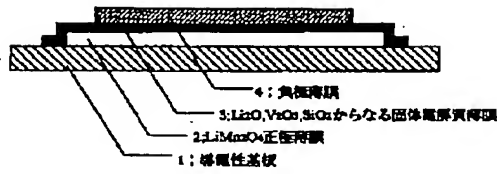
【符号の説明】

- | | |
|---|---|
| 1 | 導電性基板 |
| 2 | LiMn_2O_4 正極薄膜 |
| 3 | $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ からなる固体電解質薄膜 |
| 4 | 負極薄膜 |

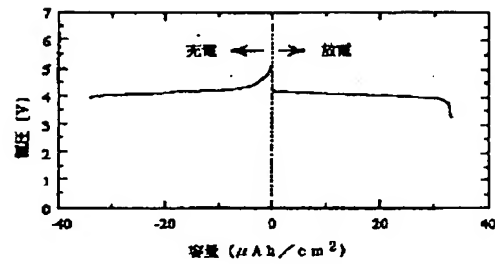
(4)

特開平10-83838

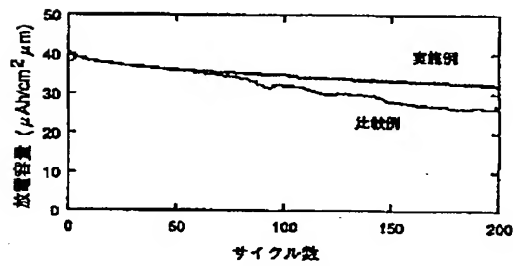
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 荒井 創
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 準一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083838
 (43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl. H01M 10/40
 C23C 14/08
 H01M 4/58

(21)Application number : 08-257603 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
 <NTT>
 (22)Date of filing : 06.09.1996 (72)Inventor : OTSUKA HIDEAKI
 OKADA SHIGETO
 MASASHIRO TAKAHISA
 ARAI SO
 YAMAKI JUNICHI

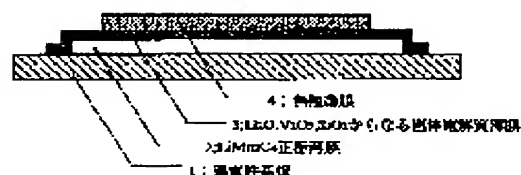
(54) WHOLE SOLID LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery which can be charged with a simple charging circuit and has excellent cycle property and safety.

SOLUTION: In a totally solid lithium battery containing a lithium ion conductive solid electrolyte 3, a compound consisting of mainly transition metal oxides as a cathode active material 2, and a substance which can store and emit lithium metal or lithium ion as an anode active material 4, the solid electrolyte 3 is a substance containing lithium oxide, vanadium oxide, and silicon oxide.

Consequently, a lithium battery with no possibility of deterioration by overcharging and having excellent cycle property and safety can be obtained and a charging apparatus can be simplified.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083838

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C23C 14/08

H01M 4/58

(21)Application number : 08-257603

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 06.09.1996

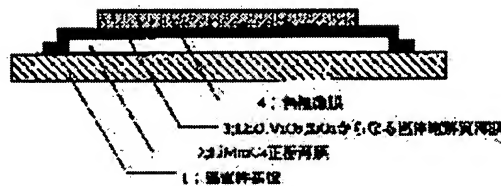
(72)Inventor : OTSUKA HIDEAKI
OKADA SHIGETO
MASASHIRO TAKAHISA
ARAI SO
YAMAKI JUNICHI

(54) WHOLE SOLID LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery which can be charged with a simple charging circuit and has excellent cycle property and safety.

SOLUTION: In a totally solid lithium battery containing a lithium ion conductive solid electrolyte 3, a compound consisting of mainly transition metal oxides as a cathode active material 2, and a substance which can store and emit lithium metal or lithium ion as an anode active material 4, the solid electrolyte 3 is a substance containing lithium oxide, vanadium oxide, and silicon oxide. Consequently, a lithium battery with no possibility of deterioration by overcharging and having excellent cycle property and safety can be obtained and a charging apparatus can be simplified.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]